

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-227331

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 J 5/24  
H 05 K 1/03  
3/46

識別記号

CER

D  
T

庁内整理番号

6639-4F  
6835-5E  
7039-5E\*

⑭ 公開 平成3年(1991)10月8日

審査請求 未請求 請求項の数 17 (全15頁)

⑮ 発明の名称 プレブレグの製造に使用するコポリマー、このプレブレグから製造される印刷回路配線板およびこの印刷回路配線板の製造法

⑯ 特 願 平2-320536

⑰ 出 願 平2(1990)11月22日

優先権主張 ⑱ 1989年11月22日 ⑲ 米国(U.S.) ⑳ 440146

㉑ 発 明 者 リンウッド ビー. テ アメリカ合衆国, アラバマ 35209, バーミンガム, ウエ  
ニー リントン ロード 1731

㉒ 発 明 者 ロバート ジェイ. ミ アメリカ合衆国, オハイオ 44130, パーマ ハイフ, ウ  
ンチャツク ツドビユー ブールバード 11954

㉓ 出 願 人 ザ ビー. エフ. グツ アメリカ合衆国, ニューヨーク 10172, ニューヨーク,  
ドリツチ カンパニー パーク アベニュー 280

㉔ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外3名  
最終頁に続く

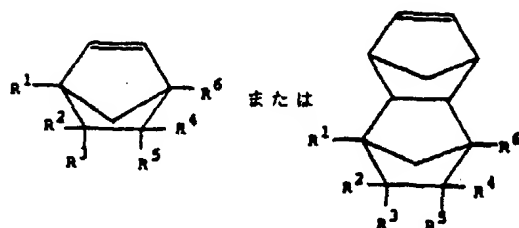
明細書の浄書(内容に変更なし)  
明 細 書

1. 発明の名称

プレブレグの製造に使用するコポリマー、  
このプレブレグから製造される印刷回路配  
線板およびこの印刷回路配線板の製造法

2. 特許請求の範囲

1. 式



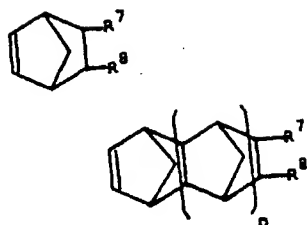
(式中、R<sup>1</sup> および R<sup>6</sup> はそれぞれ独立に H、ハ  
ロゲン、CH<sub>3</sub> および C<sub>1-6</sub> アルキルから選択  
され、

R<sup>2</sup> および R<sup>5</sup> はそれぞれ独立に H、ハロゲン、  
CH<sub>3</sub>、C<sub>1-6</sub> アルキル、C<sub>2-6</sub> アルケン、

C<sub>3-6</sub> シクロアルキル、C<sub>2-6</sub> シクロア  
ルケン、C<sub>1-6</sub> アリール、C<sub>1-6</sub> アルキ  
ルで置換された C<sub>1-6</sub> アリールまたはシラン  
基であるか、または R<sup>2</sup> および R<sup>5</sup> は一緒になっ  
て 2~10 個の炭素原子を有する飽和もしくは不飽  
和の環状アルキレン基を形成し、但し R<sup>2</sup> および  
R<sup>5</sup> が一緒に飽和もしくは不飽和のアルキレン基  
を形成するときには、この飽和もしくは不飽和ア  
ルキレン基はシラン基によって更に置換され、

R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> はそれぞれ独立に H またはシラ  
ン基から選択され、但し R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は一緒にな  
ってアルキレン基を形成しないときには、R<sup>3</sup>  
および R<sup>4</sup> の少なくとも一方はシラン基である)  
のモノマーから開環重合によって誘導されるシラ  
ン置換繰返単位を含んで成るポリシクロオレフィ  
ンコポリマーを含浸させたガラス布を含んで成る  
プレブレグ層に積層した導電性フィルムを含んで  
成る印刷回路配線板。

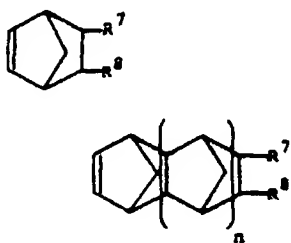
2 式



(式中、 $n = 1 \sim 4$ であり、 $R^7$  および  $R^8$  は独立に水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキレン基、 $C_6 \sim C_{12}$ シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{12}$ シクロアルキレン基および  $C_6 \sim C_{12}$ アリール基、シランであるかまたは  $R^7$  および  $R^8$  は一緒になってこれらに結合した2個の環炭素原子と共に4～12個の炭素原子を有する飽和または不飽和のシラン置換環状基を形成し、前記の環炭素原子は環状基の4～12個の炭素原子の一部を形成し且つこれに寄与し、但し  $R^7$  および  $R^8$  が一緒になって前記環状基を形成しないときには、

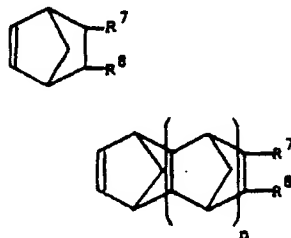
び  $R^8$  は一緒になってこれらに結合した2個の環炭素原子と共に4～12個の炭素原子を有する飽和または不飽和のシラン置換環状基を形成し、前記の環炭素原子は環状基の4～12個の炭素原子の一部を形成し且つこれに寄与し、但し  $R^7$  および  $R^8$  が一緒になって前記環状基を形成しないときには、 $R^7$  および  $R^8$  の少なくとも一方はシラン基である)を有するモノマーから誘導されるシラン置換および非シラン置換繰返単位を含んで成る多環状コポリマーを含んで成る組成物。

4. 印刷回路配線板を製造する方法であって、  
(a) 溶媒中に溶解したポリノルボルネンポリマーを含み、ポリノルボルネンポリマーが、式



$R^7$  および  $R^8$  の少なくとも一方はシラン基である)を有するモノマーから誘導されるシラン置換繰返単位を含んで成る多環状コポリマーを含浸されたガラス布を含んで成るブレブレグ層に積層した導電性フィルムを含んで成る印刷回路配線板。

3. ブレブレグを形成させるためガラス布を含浸するのに好適な組成物であって、式



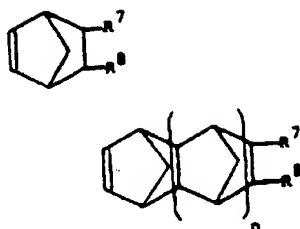
(式中、 $n = 1 \sim 4$ であり、 $R^7$  および  $R^8$  は独立に水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキレン基、 $C_6 \sim C_{12}$ シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{12}$ シクロアルキレン基および  $C_6 \sim C_{12}$ アリール基、シランであるかまたは  $R^7$  およ

(式中、 $n = 1 \sim 4$ であり、 $R^7$  および  $R^8$  は独立に水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキレン基、 $C_6 \sim C_{12}$ シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{12}$ シクロアルキレン基および  $C_6 \sim C_{12}$ アリール基、シランであるかまたは  $R^7$  および  $R^8$  は一緒になってこれらに結合した2個の環炭素原子と共に4～12個の炭素原子を有する飽和または不飽和のシラン置換環状基を形成し、前記の環炭素原子は環状基の4～12個の炭素原子の一部を形成し且つこれに寄与し、但し  $R^7$  および  $R^8$  が一緒になって前記環状基を形成しないときには、 $R^7$  および  $R^8$  の少なくとも一方はシラン基である)を有するモノマーから誘導されるシラン置換繰返単位を含んで成る多環状コポリマーから成るものであるものを含む浸漬溶液を提供し、

(b) ガラス布をこの浸漬溶液で含浸し、含浸した布を乾燥して溶媒のほとんどの部分を除去して基材層として働くブレブレグを形成させ、

(c) ブレブレグ層を導電性フィルムの処理表面に積層して硬化させる工程から成る方法。

## 5. 式



(式中、 $n = 1 \sim 4$ であり、 $R^7$  および  $R^8$  は独立に水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキレン基、 $C_6 \sim C_{12}$ シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{12}$ シクロアルキレン基および  $C_6 \sim C_{12}$ アリール基、シランであるかまたは  $R^7$  および  $R^8$  は一緒になってこれらに結合した2個の環炭素原子と共に4~12個の炭素原子を有する飽和または不飽和のシラン置換環状基を形成し、前記の環炭素原子は環状基の4~12個の炭素原子の一部を形成し且つこれに寄与し、但し  $R^7$  および  $R^8$  が一緒になって前記環状基を形成しないときには、

請求項1または2に記載の回路板。

10. シラン置換モノマーの非シラン置換モノマーに対する比率が約75:25~約30:70である、請求項3記載の組成物。

11. ポリシクロオレフィンコポリマーのガラス布に対する比率が約75:25~約30:70である、請求項4記載の方法。

12. ポリシクロオレフィンコポリマーのガラス布に対する比率が約75:25~約30:70である、請求項5記載の積層体。

13. 前記の導電性フィルムが銅であり、ブレイク層に積層される銅フィルムの表面に青銅コーティングを施している、請求項1、2または4のいずれか1項に記載の導電性フィルム。

14. 前記ポリシクロオレフィンの少なくとも1種類のモノマーがメチルノルボルネン、メチルテトラシクロドデカン、テトラシクロドデカン、ビニルノルボルネンまたはジシクロペンタジエンから選択されるシクロオレフィンモノマーから誘導される、請求項1記載のポリシクロオレフィン。

$R^7$  および  $R^8$  の少なくとも一方はシラン基である)を有するシラン置換および非シラン置換モノマーから誘導される繰返単位を有するコポリマーを含浸した非セルロース系布の少なくとも1層を含んで成る積層体。

6. 前記シラン基が式  $SiR_1R_2R_3$  (式中、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  は独立にH、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ アリール、 $C_6 \sim C_{12}$ アルキルによって置換された  $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_6 \sim C_{12}$ アルコキシおよびヒドロキシルの群から選択される)を有する置換基である、請求項1~5のいずれか1項に記載のシラン基。

7. 前記シラン基がトリアルコキシシランまたはアルキルアルコキシシランである、請求項6記載のシラン基。

8. シラン置換モノマーの非シラン置換モノマーに対する比率が約95:5~約1:99である、請求項1~5のいずれか1項に記載のコポリマー。

9. ポリシクロオレフィンコポリマーのガラス布に対する比率が約75:25~約30:70である、請

15. 前記ポリシクロオレフィンの少なくとも1種類のモノマーが不飽和であり、メチルノルボルネン、メチルテトラシクロドデセン、テトラシクロドデセン、ビニルノルボルネンまたはジシクロペンタジエンから選択されるシクロオレフィンモノマーから誘導される、請求項3、4または5のいずれか1項に記載のポリシクロオレフィン。

16. 前記多環状コポリマーがシラン置換およびジシクロペンタジエン

2-ノルボルネン、および

他のノルボルネンモノマー、例えば

5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、

5-エチル-2-ノルボルネン、

5-エチリデニル-2-ノルボルネン(または5-エチリデン-ノルボルネン)、

5-ブチル-2-ノルボルネン、

5-ヘキシル-2-ノルボルネン、

5-オクチル-2-ノルボルネン、

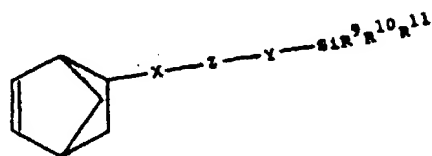
5-フェニル-2-ノルボルネン、

5-ドデシル-2-ノルボルネン、

5-イソブチル-2-ノルボルネン、  
 5-オクタデシル-2-ノルボルネン、  
 5-イソプロピル-2-ノルボルネン、  
 5-フェニル-2-ノルボルネン、  
 5-p-tertシル-2-ノルボルネン、  
 5-α-ナフチル-2-ノルボルネン、  
 5-シクロヘキシル-2-ノルボルネン、  
 5-イソプロピルプロペニル-ノルボルネン、  
 5-ビニル-ノルボルネン、  
 5, 5-ジメチル-2-ノルボルネン、  
 トリシクロペンタジエン (またはシクロペンタジエントリマー)、  
 テトラシクロペンタジエン (またはシクロペンタジエンテトラマー)、  
 ジヒドロジシクロペンタジエン (またはシクロペンテン-シクロペンタジエンコポリマー)、  
 メチル-シクロペンタジエンダイマー、  
 エチル-シクロペンタジエンダイマー、  
 テトラシクロドデセン、  
 9-メチル-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup> 0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4、

9-ブromo-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup> 0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4、  
 9-フルオロ-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup> 0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4、  
 9-イソブチル-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup> 0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4または  
 9, 10-ジクロロ-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup> 0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4から選択される非シラン置換モノマーから誘導される、請求項1, 3, 4または5のいずれか1項に記載の多環状コポリマー。

17. ポリシクロオレフィンコポリマーが更に式



(式中、Xは-C-, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-または1~4個の炭素原子を有するアルキレンから選択され、  
 Zは-O-, -NH-, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-ま

0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4 (またはメチル-テトラシクロドデセン)、  
 9-エチル-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup> 0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4 (またはエチル-テトラシクロドデセン)、  
 9-プロピル-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup> 0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4 (またはプロピル-テトラシクロドデセン)、  
 9-ヘキシル-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup> 0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4、  
 9-デシル-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup> 0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4、  
 9, 10-ジメチル-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup> 0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4、  
 9-メチル-10-エチル-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup> 0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4、  
 9-シクロヘキシル-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup> 0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4、  
 9-クロロ-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup> 0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4、

たは-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-から選択され、

Yは1~4個の炭素原子を有するアルキレンから選択され、

R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>は独立に水素、ヒドロキシル、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アリール、アルキルによって置換されたC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アリール、ハロゲンまたはC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシから選択される)を有するモノマーから誘導される単位をポリマー組成物中に含まれるモノマー単位の総重量に対して約1重量%~約10重量%の量で含む、請求項1記載の印刷回路板。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、印刷回路配線板、これらを製造するブレプレグおよびブレプレグを製造するコポリマーに関する。これらのコポリマーは、ポリノルボルネン構造の繰返単位を含んでいる。これらの構造の幾つかはシラン置換基で置換されており、幾つかは置換されていない。シラン置換は各種の基材、例えばガラス布および銅に対する接着性を増

加する。

〔従来の技術〕

印刷回路配線板は、通常はポリマーまたはコポリマーを含浸した少なくとも1層のガラス布を有する。これらの配線板はプレプレグから製造される。プレプレグは、一般的にはポリマーまたはコポリマーを含浸させ次いで、更に硬化を行うことができるよう一部硬化されたガラス布より形成される。これらのプレプレグを次に連続して積み重ね、熱と圧を施して硬化した積層体を形成するようにする。

この積層体は、一般的には少なくとも1層のプレプレグと少なくとも1層の銅のような導電性フィルムを含み、像形成しエッチングすると印刷回路配線板基材を提供する。

典型的な印刷回路配線板は単層または多層の形状をしている。典型的な単層の印刷回路配線板は中心のプレプレグ/基材層であってこれに2層の導電性フィルムを積層したもの（所望により基材

層に単層の導電性フィルムを積層することもできる）である。次にこの導電性フィルムを像形成させ、エッチングして、前記印刷回路を形成する。多層印刷回路配線板が所望ならば、この処理を繰り返してよい。したがって、典型的には単層の印刷回路配線板に類似の、プレプレグ基材コアとこの基材のそれぞれの主表面上に像形成しエッチングした導電性フィルムパターンとから成る構造が製造される。次に、追加のプレプレグ層を、この追加のプレプレグ層の外側主表面上の1または2層の導電性フィルムと共にそれぞれの主表面上に連続して積み重ねて形成させる。次に、この連続積層に熱と圧を施して、導電性フィルムと、プレプレグと、導電性フィルムと、プレプレグ等の層から成る多層積層体を形成する。

セルロースおよび繊維ガラス布が、前記プレプレグのようなポリマー性基材を補強するのに長い間用いられてきた。シランカップリング剤をガラスフィラメントに直接塗布して、前記のような積層体の強度のような特性を改良し、時には圧縮成

形試験試料用に300%程度まで向上させることができる。界面でのシランカップリング剤は、多くの粒状材料をかかると積層体における補強充填剤として働かせて、強度、硬度、弾性率、熱変形および衝撃強さのような各種の特性を増加させるものと考えられている。繊維ガラス布は、通常はカップリング剤の溶液で処理される。このカップリング剤はシランカップリング剤であることができ、ガラス布に直接塗布することができる。

シランが接着性を増加する機構の正確な性状は完全には理解されていない。シランカップリング剤は有機樹脂表面と非樹脂との界面を改質して、接着力を向上させる。物性が結果として改良される。シランカップリング剤は、シラン官能基によって非樹脂表面と樹脂表面との結合を形成させることが可能である。加水分解したシランは、縮合してオリゴマー性シロキサノールとなり、最終的に硬質の架橋した構造体となる。このシロキサノールが未だ幾分か溶解性を有しているうちに、ポリマーマトリックスと接触させるべきである。

ポリマーマトリックスへの結合は、様々な異なった形態を採ることができる。結合は、シロキサノールが液体マトリックス樹脂と相溶性である場合には共有結合性であることができる。シロキサノールと樹脂は、極めて限定された共重合で別個に硬化するので、この溶液は相互浸透性ポリマー網状構造を形成することもできる。

必ずしも総てのシランまたはシランの混合物が総ての金属を総ての基材に結合させるものではないということは周知である。マックギー(McGee)の米国特許第4,315,970号公報には、

特定の材料を特定の基材に接着するには特定のシランを用いることができることが一般に認められている。すなわち、シランは用途に調和するものでなければならず、総てのシランが総ての用途に作用するとは考えられない、と記載されている。

この記載は、金属の基材に対する接着性を向上させる場合のシランカップリング剤の適合性を予測することができないことを示している。したが

って、この適合性は実験で決定しなければならない。

多くの普通のプラスチックを各種の金属と結合させるのに好適なカップリング剤は市販されているが、ポリノルボルネンを金属に結合させるためのシランカップリング剤の適用は極最近開発されたものである(1988年8月4日出願され、本発明と同じ譲受人に普通に出願された米国特許出願連続番号第228,034号公報を参照されたい)。ノルボルネン型モノマーは開環機構によってまたは環状構造がそのまま残る付加反応によって重合される。開環重合では一般に不飽和の線状ポリマーを生成するが、付加重合ではポリシクロ脂肪族化合物を生成する。高分子量の繰返単位を配合したポリマーを製造して、良好な耐熱性を提供する、すなわち熱変形温度を高く且つガラス転移温度を高区することが望ましい。

ケミカル・アブストラクツ(CA)98:162025nおよび98:162026pには、印刷回路板の製造に用いられる積層体が開示されている。これらの積層体

は紙補強フェノール樹脂および銅箔のブレブレグの組立体から成っている。ポリエチレンを、銅箔とブレブレグとの間の中間層として用いることができる。ポリエチレン層はラジカル発生剤の存在下にてシラン改質され、接着剤層として用いられる。

ケミカル・アブストラクツ(CA)107:8574pには、これもポリエチレンを含むケイ素改質エポキシ樹脂を含ませたガラス繊維の積層体が開示されている。6層の配線板はブレブレグ15枚と銅箔6枚とから製造される。CA 107:8575qには、エポキシ樹脂とグアニジン誘導体とフッ化プラスチックまたはポリオレフィンが樹脂として用いられる同様な積層体が開示されている。

「印刷回路板用の低誘電率マトリックス樹脂の幾つかの入手法(Some Approaches to Low-dielectric Constant Matrix Resins for Printed Circuit Boards)」バトラー(Butler)ら、第15回全国サンペ(SANPE)技術会議、1983年、には印刷回路板の製造における一般的設計の要件が開示されている。

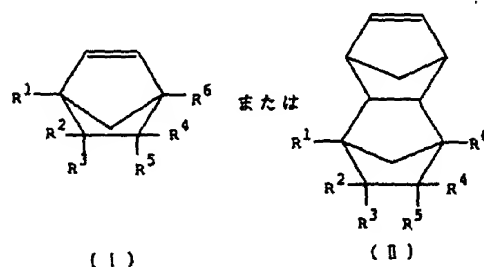
これには、多環状構造を形成するための材料の熱環化が印刷回路板の製造に用いられたことが開示されている。これは、「通常のシラン反応」を用いてケイ素の欠点を克服することができ且つシロキサンが「有望なポリマーセグメント構造用の基」であることが開示されている。接着性を改良するためのカップリング剤を用いることができることも開示されている。

各種の材料、例えば前記のようなものを用いる印刷回路配線板は利用可能であるが、良好な接着性、低誘電率、良好な打抜き加工性、良好な良好な耐溶融はんだ性および改良された耐割離性のような特性における重大な欠陥が存在したままである。先行技術による印刷回路配線板材料は、これらのパラメーターを最適にし且つ最適な特性のスペクトルを提供することができない。したがって、改良の必要があるのである。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、層間接着性の改良された印刷

回路は線線板を提供することである。本発明のもう一つの目的は、全般的な特性の改良されたスペクトル、例えば改良された誘電活性、耐溶融はんだ性、薄利強度、打抜き加工性等を有する印刷回路配線板を提供することである。本発明の一つの側面では、これらの目的は、式



(式中、R<sup>1</sup> および R<sup>6</sup> はそれぞれ独立に H、ハロゲン、CH<sub>3</sub> および C<sub>1-6</sub> アルキルから選択され、

R<sup>2</sup> および R<sup>5</sup> はそれぞれ独立に H、ハロゲン、CH<sub>3</sub>、C<sub>1-6</sub> アルキル、C<sub>2-6</sub> アルケン、

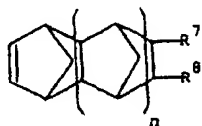
C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>シクロアルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>シクロアルケン、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アリール、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルで置換されたC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アリールまたはシラン基であるか、またはR<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は一緒になって2~10個の炭素原子を有する飽和または不飽和の環状アルキレン基を形成し、但しR<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>が一緒に飽和または不飽和のアルキレン基を形成するときには、この飽和または不飽和アルキレン基はシラン基によって更に置換され、

R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>はそれぞれ独立にHまたはシラン基から選択され、但しR<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は一緒になってアルキレン基を形成しないときには、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>の少なくとも一方はシラン基である)のモノマーから開環重合によって誘導されるシラン置換繰返単位を含んで成るポリシクロオレフィンコポリマーを含浸させたガラス布を含んで成るブレブレグ層に積層した導電性フィルムを含んで成る印刷回路配線板を提供することによって達成される。

R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>が一緒になって環状アルキレン基を



III



IV

(式中、 $n = 1 \sim 4$ であり、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は独立に水素、ハロゲン、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキレン基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>シクロアルキル基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>シクロアルキレン基およびC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アリール基、シランであるかまたはR<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は一緒になってこれらに結合した2個の環炭素原子と共に4~12個の炭素原子を有する飽和または不飽和のシラン置換環状基を形成し、前記の環炭素原子は環状基の4~12個の炭素原子の一部を形成し且つこれに寄与している)を有するモノマーから誘導されるシラン置換繰返単位を有する多環状コポリマーを含浸したガラス布を含んで

形成しないときには、R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>の少なくとも一方はシラン基によって置換されていることが理解されるであろう。R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>とが環状アルキレン基を形成するときには、この基は好ましくはシランで置換されている。R<sup>7</sup>-R<sup>8</sup>の環状または多環状アルキレン基が、R<sup>7</sup>-R<sup>8</sup>が式に表した構造の環に融合したシクロヘキシル型構造を形成する化合物を包含することを意味することも理解されるであろう。したがって、R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>とはノルボルニル型構造を形成することができる。

R<sup>7</sup>~R<sup>8</sup>は、ニトリル、エステル、アクリレート、ハロゲンまたは硫黄含有基のような極性置換基であることもできる。

もう一つの本発明の好ましい側面では、これらの目的は、

成るブレブレグ層に積層した導電性フィルムを含んで成る印刷回路配線板を提供することによって達成される。但しR<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>が一緒になって1個以上の環状基を形成しないときには、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>の少なくとも一方はシラン基で置換されている。R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>が一緒になって1個以上の環状基を形成するときには、R<sup>7</sup>-R<sup>8</sup>環状構造がシラン置換されている。

本発明のコポリマーから製造されるブレブレグの誘電率は低く、例えば3.5~2.6、好ましくは3.3~2.6である。極めて好ましい態様では、3.0以下の誘電率が得られる。本発明のブレブレグは誘電正接も低く、例えば本発明のブレブレグの誘電正接は0.01~0.001、好ましくは0.007~0.001である。本発明の極めて好ましい態様では、本発明のブレブレグの誘電正接は0.003以下である。

本発明は、関連した積層体並びに前記モノマーから誘導されるコポリマーも提供する。

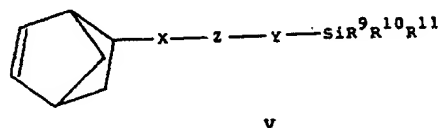
【課題を解決するための手段および作用】

本発明は、積層体、特に優れた特性のスペクトルを有する印刷回路配線板を提供する。特に、本発明の印刷回路配線板は、一層低い誘電率および高い接着性を包含する誘電および構造特性の優れたスペクトルを有する。これらは、シランカップリング剤および所望によりポリエチレンの中間層を用いて、ガラス繊維補強シラン置換ポリノルボルネンコポリマーの1以上のプレブレグのような基材層を導電性箔、例えば銅箔に積層することによって製造される。

本発明の好ましい態様では、プレブレグはポリノルボルネン浸漬溶液を用いてポリノルボルネンを課したガラス繊維から製造される。この溶液は可溶化したポリノルボルネンポリマーを含んで成る。このポリマーは、少なくとも1個のノルボルネン官能基を有するシクロオレフィンモノマーの複分解開環重合から得られる。

ノルボルネンモノマー（シクロオレフィンモノマー）は、少なくとも1種類のノルボルネン残基、

これらの化合物は、式



（式中、Xは $-C-$ 、 $-C_6H_4-$ 、 $-CH_2-$ または1～4個の炭素原子を有し、好ましくは1～2個の炭素原子を有するアルキレン、最も好ましくは $-CH_2-$ から選択され、

Zは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-CH_2-CH_2-O-$ または $-NH-CH_2-CH_2-NH-$ から選択され、

Yは1～4個の炭素原子を有し、好ましくは1～3個の炭素原子を有し、最も好ましくは3個の炭素原子を有するアルキレンから選択され、

$R^9$ 、 $R^{10}$ および $R^{11}$ はそれぞれ独立に水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、最も好ましくは $C_1 \sim C_2$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アリール、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルによって置

例えば式IまたはIIの構造を有する残基が存在することを特徴とする。モノマー残基の少なくとも一つは、シラン置換基、例えば式 $-SiR^9R^{10}R^{11}$ （式中、 $R^9$ 、 $R^{10}$ および $R^{11}$ はそれぞれH、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アリール、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルによって置換された $C_1 \sim C_{12}$ アリール、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、ハロゲンおよびヒドロキシルを包含する群から独立に選択される）を有する置換基を含む。アルキルおよびアルコキシ置換基は、好ましくは1～4個の炭素原子を有し、最も好ましくは1～2個の炭素原子を有する。

ヘテロ原子（例えば、 $-O-$ 、 $-C-$ 、 $-NH-$ ）を含むシラン置換ノルボルネンを少量含むこともできる。使用する場合には、これらの化合物は、ポリマー組成物中に存在するモノマー単位の総重量に対して組成物1～10%、好ましくは1～5%である。

置換された $C_1 \sim C_{12}$ アリール、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、最も好ましくは $C_1 \sim C_2$ アルコキシ、ハロゲンまたはヒドロキシルから選択される）を有するモノマーを包含する。

シクロオレフィンコポリマーはシラン置換および非シラン置換シクロオレフィンモノマーから誘導される繰返単位から成っている。

好適なシラン置換および非シラン置換シクロオレフィンモノマー（簡便のために下記の命名ではシラン置換基とは呼ばないが、シラン置換されている場合には、これらのモノマーは本発明に用いられたシラン置換モノマーであることができる）には、置換および未置換ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエン、シクロペンタジエンのトリマー、テトラシクロドデセン、ヘキシルシクロヘプタデセン、エチリデンノルボルネンおよびビニルノルボルネンが挙げられる。シクロオレフィンモノマー上の置換基には、水素、1～20個の炭素原子を有するアルキル、アルケニル、アリール基、および3～12個



の炭素原子を有する飽和および不飽和環状基であって1個以上の、好ましくは2個の環炭素原子と共に形成することができるのが挙げられる。好ましい態様では、(シラン置換基を除く)置換基は、水素と1~2個の炭素原子を有するアルキル基から選択される。一般的には、シクロオレフィンモノマー上の置換基は、重合触媒の触媒毒となったり失活することがない任意のもので有り得る。本明細書に関する好ましいモノマーの例には、

ジシクロペンタジエン、

2-ノルボルネン、および

他のノルボルネンモノマー、例えば

5, 6-ジメチル-2-ノルボルネン、

5-エチル-2-ノルボルネン、

5-エチリデニル-2-ノルボルネン(または5-エチリデン-ノルボルネン)、

5-ブチル-2-ノルボルネン、

5-ヘキシル-2-ノルボルネン、

5-オクチル-2-ノルボルネン、

5-フェニル-2-ノルボルネン、

9-メチル-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup>, 0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4(またはメチル-テトラシクロドデセン)、

9-エチル-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup>, 0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4(またはエチル-テトラシクロドデセン)、

9-プロピル-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup>, 0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4(またはプロピル-テトラシクロドデセン)、

9-ヘキシル-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup>, 0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4、

9-デシル-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup>, 0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4、

9, 10-ジメチル-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup>, 0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4、

9-メチル-10-エチル-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup>, 0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4、

9-シクロヘキシル-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup>, 0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4、

9-クロロ-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup>

5-ドデシル-2-ノルボルネン、

5-イソブチル-2-ノルボルネン、

5-オクタデシル-2-ノルボルネン、

5-イソプロピル-2-ノルボルネン、

5-フェニル-2-ノルボルネン、

5-p-トシル-2-ノルボルネン、

5-α-ナフチル-2-ノルボルネン、

5-シクロヘキシル-2-ノルボルネン、

5-イソプロピルプロベニル-ノルボルネン、

5-ビニル-ノルボルネン、

5, 5-ジメチル-2-ノルボルネン、

トリシクロペンタジエン(またはシクロペンタジエントリマー)

テトラシクロペンタジエン(またはシクロペンタジエンテトラマー)、

ジヒドロジシクロペンタジエン(またはシクロペンテン-シクロペンタジエンコポリマー)、

メチル-シクロペンタジエンダイマー、

エチル-シクロペンタジエンダイマー、

テトラシクロドデセン、

0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4、

9-ブromo-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup>, 0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4、

9-フルオロ-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup>, 0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4、

9-イソブチル-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup>, 0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4または

9, 10-ジクロロ-テトラシクロ〔6, 2, 1, 1<sup>2,4</sup>, 0<sup>2,7</sup>〕ドデセン-4が挙げられる。

本発明は、具体的にはこれらのモノマーの1種類以上を使用して、重合によりホモポリマーまたはコポリマーを提供するようにすることを意図している。

他のモノマーは、非共役非環状オレフィン、一環状オレフィンおよびジオレフィンのようなポリノルボルホンの部分を形成することができる。非共役非環状オレフィンは、開環重合における連鎖低私財として作用する。末端オレフィンは、最も好ましくは例えばα-オレフィンである。例えば、ヘキセン-1のようなモノマーが好ましいが、1

ーブテン、2-ペンテン、4-メチル-2-ペンテンおよび5-エチル-3-オクテンも好適である。これらは、典型的には非環状オレフィンの環状オレフィンモノマーに対するモル比が0.001:1~0.5:1で用いられる。本発明の印刷配線板を形成するのに用いられるポリノルボルネンは溶液重合によって得られる。溶液重合には、触媒は、好ましくはモリブデンまたはタングステン塩から成り、共触媒は、好ましくはジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムジハライド、アルキルアルコキシハライド、またはトリアルキルアルミニウムと珪素源との混合物から成る。

有用なモリブデンおよびタングステン塩の例には、塩化物、臭化物、珪化物およびフッ化物のようなハロゲン化物が挙げられる。かかるハロゲン化物の具体的例には、五塩化モリブデン、六塩化モリブデン、五臭化モリブデン、六臭化モリブデン、五珪化モリブデン、六フッ化モリブデン、六塩化タングステン、六フッ化タングステン等が挙げられる。他の代表的塩には、アセチルアセト

ネート、硫酸塩、リン酸塩、硝酸塩等の塩が挙げられる。重合結果にとって、一層好ましい塩はモリブデンハライド、具体的には五ハロゲン化モリブデン、例えば  $\text{MoCl}_5$  である。

開環溶液重合の共触媒の具体例には、アルキル-アルミニウムハライド、例えばエチルアルミニウムセスキクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムヨード、エチルアルミニウムジヨード、プロピルアルミニウムジヨードおよびエチルプロピルアルミニウムヨード、およびトリエチルアルミニウムと元素珪素との混合物が挙げられる。

溶液重合には、モリブデンまたはタングステン塩が通常は総モノマーモル数当たり約0.01~約50ミリモル、好ましくは総モノマーモル数当たり約0.5~約10ミリモルの水準で用いられ、前記有機アルミニウム化合物は通常は有機アルミニウム化合物のモリブデンおよび/またはタングステン塩に対するモル比が約10/1~約1/3、好ましくは約5/1~約3/1で用いられる。溶液重合に

対する触媒および共触媒は、両方とも通常は重合の時点で加えられる。

溶液重合および浸漬溶液を形成するのに用いられる好適な溶媒には、4~10個の炭素原子を有する脂肪族および環状脂肪族炭化水素溶媒、例えばシクロヘキサン、シクロオクタン等6~14個の炭素原子を有する液体または容易に液化する芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等、および置換炭化水素であって置換基が不活性である、例えばジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等が挙げられる。

所望により浸漬溶液内に存在するものは、ラジカル架橋を開始する硬化剤、例えば過酸化物であって、ジ- $\alpha$ -ブチルペルオキシドまたは2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルペルオキシ)-ヘキサン-3が挙げられる。ヒンダードフェノール酸化防止剤(エチル(Btyl)330)のような酸化防止剤およびトリメチロールトリアクリレートのような多不飽和モノマー性またはオリゴマー性架

橋剤も所望なものである。浸漬溶液の固形物濃度は約10%~約40%である。この範囲を上回るおよび下回る濃度の浸漬溶液を本発明の積層体を形成するのに用いることができる。

浸漬溶液をガラス繊維のような非セルロース布に含浸させて、プレプレグと呼ばれることがある基材層を形成する。この布は織布であってもまたは不織布であってもよい。各種の表面特性を有する多くのガラス布材料が、市販されている。本発明では、バーリントン・インダストリーズ(Burlington Industries)製の表面仕上げタイプ642または627(シラン処理を表す)のE-タイプガラス繊維布、スタイル2116が好ましい。非セルロース性布を有機溶媒で希釈したポリノルボルネンの浸漬溶液に浸漬することによってこのセルロース性布を含浸させる。これは、周囲温度または周囲温度を上回るまたは下回る温度で行うことができる。

最終のプレプレグにおけるコポリマーのガラスに対する重量対重量比は、重量対重量で約30:70

～約80:20のものが好適に用いられる。好ましくは、約40:60～約70:30を提供する量が、最も好ましくは約50:50～約65:35を提供する量が用いられる。

ガラス布はシラン溶液で予備処理することができる。予備処理剤の適当な種類は、スチリル-ジ-アミノ-アルコキシシランである。

こうして製造されたプレプレグは、典型的には周囲温度～約150℃の温度で乾燥される。乾燥の最終段階では、温度をポリマーのガラス転移温度( $T_g$ )を上回るように保持して、溶媒が拡散することができるようにするのが好ましい。硬化剤が含まれているときには、温度をラジカル架橋の活性化を防止するのに十分低く保持する。

本発明によって製造される積層体は、導電性箔、好ましくは銅箔のような銅表面層を有する銅フィルムを配合する。この銅箔は他の金属フィルムの表面層であることができる。銅表面層はシラン溶液で前処理して、基材と銅表面層との間の結合強度を増加させる。積層の前に、銅箔を、例えば接

着性促進材としての3-(N-スチリルメチル-2-アミノ-エチル)-アミノプロピトリメトキシシラン塩酸塩/メタノールの0.4%溶液に1分間浸漬することによって、処理することができる。処理された箔を、105℃で5分間の短時間加熱することができる。好ましくは、プレプレグへ積層するための脱脂剤を有する印刷配線板の製造された型の銅箔は、プレプレグに積層する前にシランカップリング剤の溶液で前処理する。かかる銅箔は、典型的には厚みが約35ミクロンであり、樹枝状の製造脱脂表面を有する。

複合導電性シートであってシートの一つの面が銅であり他方の面が適当な金属、例えばスズ、銀、金、はんだ、アルミニウム、白金、チタン、亜鉛、クロム、またはこれらの金属の1種類以上と他のものまたは銅との合金であるものを用いることもできる。更に、この導電性箔は前記金属の唯1種類から構成されていてもよい。特に好適な金属箔またはフィルムはゴールド、インコーポレーテッド(Gould, Inc.)から発売されている。

印刷回路配線板のような積層体は前処理下導電性層を基材層(プレプレグ)に積層することによって製造することができる。積層工程は、当業者に公知の全く通常の条件を含むことができる。例えば、当業者は、若干の日常的最適化実験で積層を行う最適圧および温度条件を容易に決定することができる。積層は、好適には約700psiを上回る圧、好ましくは1,000～1,100psiを用いて、周囲温度～250℃の温度で、加熱プレス中で好適に行うことができる。積層温度は、ポリマーのガラス転移温度を上回り、用いられる任意の硬化剤、例えば過酸化硬化剤を活性化するのに十分高温であるのが好ましい。かかる温度では、硬化剤、特に過酸化硬化剤は架橋を起こす酸素フリーラジカルを放出する。架橋により、配線板に対する強度および耐化学薬品性が付与される。一般的には、プレプレグの積層を一對の前処理した銅箔の間でプレスすることができる。銅箔の前処理した青銅箔を、プレプレグと接触するように配置する。

本発明のシラン置換モノマーの多くは、容易に

商業的に入手することができる。更に、本発明のシラン置換モノマーは、ケイ素原子をポリノルボルネンに導入することによって容易に製造することができる。これは、ジエンモノマー(シクロオレフィンモノマー)をケイ素を含有するジエン親和性基と反応させることによって行う。例えば、シラン置換モノマーはシクロペンテンジエンとケイ素含有ジエン親和性基とから製造することができる。同様に、テトラシクロドデセンを得ることができた。この方法は容易に行われ、全く通常の条件および材料(例えば、通常の触媒等)から成っている。式(V)のシラン化合物は同様にして製造される。当業者は、最適な出発材料および反応条件を選択することができる。

好適なケイ素含有ジエン親和性基は全く通常のものであって、容易に入手可能であり、当業者が容易に選択することができる。好適なジエン親和性基の例には、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシランおよびビニルジクロロメチルシランが挙げられる。しかしながら、多く他のも

のが含まれ、容易に利用可能である。

次に、シラン置換モノマーを非シラン置換モノマーと共重合して、ポリシクロオレフィンを含んで成るシラン置換コポリマーを製造する。好適で好ましいシラン置換モノマーの例には、ノルボルネニルシラン、ノルボルネニルメチルジクロロシラン、ノルボルネニルトリエトキシシラン（または5-(ビシクロヘプテン)-2-トリエトキシシラン）等が挙げられる。典型的な態様では5-(ビシクロヘプテン)-2-トリエトキシシランを2-メチル-5-ノルボルネンと共重合させて、官能性シラン基を含むポリシクロオレフィンを製造させる。共重合は、前記の条件下で行うのが有利である。

シラン置換モノマーの非シラン置換モノマーの比率が約95:5～約1:99のものは、重量対重量で用いるのが好適である。好ましくは約80:50～約3:97の比率が用いられ、最も好ましくは約20:80～約5:95の比率である。

かかるコポリマーから製造されるブレブレグは、

通させることによって第二の容器に移した。この容器を、窒素で若干過圧した。この混合物に、エチルセスキクロリド (EASC共触媒) / 乾燥トルエンの25%溶液2.77ccを注射器によって導入した。この混合物に五塩化モリブデン触媒2gを乾燥酢酸エチル39gと乾燥トルエン84gに溶解したものの9.77ccを、注射器によって導入した。1分以内に混合物が発熱反応を起こし、混合物は粘稠な液体になった。15分後に、2-プロパノールと水との88/12 (重量/重量) 混合物60ccを容器に加え、内容物を振盪して触媒を不活性化した。ほとんどの溶媒と、残留モノマーと低分子量ポリマーを含む最上層を傾瀉によって除去した。半固形状の最下部層をトルエン100ccに細溶解し、水で洗浄し、溶媒の一部を共沸蒸留によって乾燥した。

重合は、生成ポリマー溶液の重量百分率での固形物を測定することによって計算したところ、モノマーの転化率は93%であることが判った。ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、トルエンで希釈し、攪拌しながらメタノール中で沈澱し、濾過し、乾燥した

改良されたポリマー-ガラス接着性、改良された耐プラズマエッチング性、低い誘電率および低い誘電正接を示す。

本発明のシラン置換コポリマーは、非シラン置換ポリシクロオレフィンを用いて印刷回路配線板を製造したのと同じ方法でブレブレグを製造するのに用いられる。かかる配線板と関連積層体を製造する方法を下記に説明する。

#### 工程1

70/30 (重量/重量) メチルテトラシクロドデセン (MTD) の製造

5-トリエトキシシリコーン-2-ノルボルネン (SINB) コポリマー

不飽和のポリノルボルネンポリマーを下記の方法で得た。モレキュラーシーブ 150g を含む隔膜蓋をした容器に、乾燥トルエン 400g、メチルテトラシクロドデセン80.3g、トリエトキシシリルノルボルネン35gおよびヘキセン-1 26.5gを加えた。内容物を混合し、この混合物を30分間放置した後、窒素圧下で1ミクロンフィルターを通

ポリマー試料の示差走査熱量分析曲線から算出したところ、第二の熱では138℃であることが判った。

#### 工程2

##### ブレブレグの製造

用いたブレブレグ配合物はメチルテトラシクロドデセン (MTD) と5-トリエトキシシリル-2-ノルボルネン (SINB) との70/30 (重量/重量) コポリマーであってペンワルト・カンパニー・ルシドル・ディビジョン (Penwalt Co. Lucidol Division) 製の過酸化物であるルペルゾール (Lupersol) 130 3.5 phr (樹脂 100当たりの部) とチパーガイギー・カンパニー (Ciba-Geigy Co.) 製のイルガノックス (Irganox) 1010 1 phr を含む25%溶液から成っていた。ポリマーのトルエン中の希釈溶液粘度 (DSV) は0.5であり、これは、触媒系として五塩化モリブデンとエチルアルミニウムセスキクロリドを用いて分子量改良剤としてのヘキセン-1の存在下にてトルエン中で前記モノマーの開環重合によって得た。

前記配合物をバーリントン・インダストリーズ(Burlington Industries)製の仕上げ剤642を有するガラス布スタイル2116上に浸漬によって含浸させた。不粘着条件まで乾燥した後、残留溶媒を機械式対流オープン中で50℃で15分間、75℃で15分間、100℃で20分間および130℃で10分間除去した。揮発分の残留量を熱重量分析によって測定したところ、200℃で2.5%を下回った。

### 工程3

#### 銅箔のブレブレグへの積層

前記ブレブレグの2層を、艶消し剤で青銅処理のみを含む電着銅箔(ゴールド、インコーポレーテッドフォイル・ディビジョン(Gould, Inc., Foil Division)製TC処理)を挟んで積層した。積層と硬化は40~190℃で25分間および190℃の等温で3時間700psiの圧を用いて、プレス中に行った。

積層体の両側の銅を像形成させ、過硫酸アンモニウムの1モル溶液を用いてエッチングした。エッチングした板はこの時点で硬化した置換ポリノルボルネンC-段階板であった。

下記の実施例は、本発明の印刷回路配線板に用いられるときに本発明の各種のコポリマーが如何なる挙動を行うかを例示するものである。これらの実施例および本明細書を通じて、総ての部および百分率は重量によるものであり、総ての温度は特に断らないかぎり摂氏温度である。

#### 実施例1

印刷回路配線板を、各種のコポリマーを含浸させたガラスマットのブレブレグから製造した。ポリマーは、触媒として酢酸エチルを加え、共触媒としてトルエン中エチルアルミニウムセスキクロリドを加えたと五塩化モリブデンを用いて下表のモノマーから製造した。ヘキセン-1を、分子量を調節する連鎖移動剤として用いた。ポリマー1%ルベルゾール130を含む配合物中で配合し、エポキシ樹脂配合物に用いられる典型的なアミノシラン処理を有するガラス布に含浸した。270℃のプレス中でブレブレグを硬化した後、ガラスに耐するポリマーの接着性を、液体窒素温度での破断によって検査される海綿の走査型電子顕微鏡

によって測定した。ケイ素化合物を含むポリマーはガラス繊維束に耐して良好な接着性を示したが、MTD/MNB90-10のポリマーから作られたコントロールブレブレグでのガラスポリマー海綿での接着性はよくなかった。コポリマーの誘電率を、次に1MHzの周波数でジェンラッド(Gen Rad)1687B 1-メガヘルツ・エルシー・ディジブリッジ(1-Megahertz LC Digibridge)を用いて周囲条件で測定した。結果を下に記載する。

番号	ポリマー組成(部)	誘電定数
1	70/30 MTD/SiNB-ガラス	3.2
2	70/10/20 MTD/MNB/SiNB-ガラス	3.3
3	70/20/10 MTD/MNB/SiNB-ガラス	3.1
4	70/25/5 MTD/MNB/SiNB-ガラス	3.2
5	70/29/1 MTD/MNB/SiNB-ガラス	3.0
コントロール	エポキシ-ガラス	4.1-3.5

(FR-4)

MTD = メチルテトラシクロドデセン、

MNB = メチルノルボルネン、

SiNB = 5-(ビシクロヘプテン-2-イル)-トリエトキシシラン

本発明を、発明の好ましい態様の詳細について本明細書に開示してきたが、発明の精神および特許請求の範囲内で当業者が容易に改質を行うものと考えられるので、この開示は限定的な意味よりは例示のためのものであると理解すべきである。

#### 特許出願人

ザビー・エフ・グッドリッチカンパニー

#### 特許出願代理人

弁理士 青木 朗

弁理士 石田 敬

弁理士 山口 昭之

弁理士 西山 雅也

第1頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>

// C 08 F 30/08  
C 08 L 23:00

識別記号  
MNU

庁内整理番号  
7242-4J

⑫発明者	テイモシイ ジエイ. ケタリング	アメリカ合衆国, オハイオ 44130, ミドルバーグ ハイ ツ, ビッグ クリーク パークウェイ 7115
⑬発明者	ジョージ エム. ベネ デイクト	アメリカ合衆国, オハイオ 44056, マケドニア, レッジ ロード 1010
⑭発明者	デイビッド ジエイ. スミス	アメリカ合衆国, オハイオ 44054, シェフィールド レ イク, ハウエル ドライブ 879

手続補正書(方式)

平成3年2月4日

特許庁長官 植松 敏 殿

6. 補正の対象

明細書(全文)

7. 補正の内容

明細書の浄書(内容に変更なし)

8. 添付書類の目録

浄書明細書 1通

1. 事件の表示

平成2年特許願第320536号

2. 発明の名称

ブレブレグの製造に使用するコポリマー、このブレブレグから製造される印刷回路配線板およびこの印刷回路配線板の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人



名称 ザ ビー. エフ. グッドリッチ カンパニー

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

静光虎ノ門ビル 電話 3504-0721

氏名 弁理士(6579) 青木 朗 (外3名)



5. 補正命令の日付

自発補正

手続補正書(自発)

平成3年2月4日

特許庁長官 植松 敏 殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第320536号

2. 発明の名称

ブレブレグの製造に使用するコポリマー、このブレブレグから製造される印刷回路配線板およびこの印刷回路配線板の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ザ ビー・エフ・グッドリッチカンパニー

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

静光虎ノ門ビル 電話3504-0721

氏名 弁理士(6579) 青木 朗

(外3名)

之青木  
弁理  
印刷士



(8) 明細書第27頁、下から7行目「課した」とあるを「浸漬した」に補正する。

(9) 明細書第27頁、最終行「残基」とあるを「成分」に補正する。

(10) 明細書第28頁1行及び2行「残基」とあるを「成分」に補正する。

(11) 明細書第32頁、下から4行目、「コポリマー」とあるを「コダイマー」に補正する。

(12) 明細書第34頁、下から3行目、「低私財」とあるを「停止剤」に補正する。

(13) 明細書第38頁1行目「固形物顔料」とあるを「固形物含量」に補正する。

(14) 明細書第41頁、1行目「前処理下導電」とあるを「前処理した導電」に補正する。

(15) 明細書第43頁、下から5行～4行「比率が約95:5～…で用いるのが好適である。」とあるを「比率が重量対重量比で95:1～約1:99のものをを用いるのが好適である。」に補正する。

(16) 明細書第44頁、10行～13行、「70/

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第15頁、下から3行目、「印刷回路配電板」とあるを「印刷回路配線板」に補正する。

(2) 明細書第16頁、下から5行目、「線維ガラス」とあるを「繊維ガラス」に補正する。

(3) 明細書第19頁、下から4行目、「高区」とあるを「高く」に補正する。

(4) 明細書第21頁、11～12行、「良好な良好な」とあるを「良好な」に補正する。

(5) 明細書第22頁1行目、「は線線板」とあるを「配線板」に補正する。

(6) 明細書第23頁6行～9行、「但しR\*およびR\*…更に置換され、」を削除する。

(7) 明細書第23頁、11行～13行、「シラン基から選択され、但しR\*およびR\*は…シラン基である」とあるを「シラン基から選択される」に補正する。

30(重量/重量)…(SiNB)コポリマー」とあるを「70/30(重量/重量)メチルテトラシクロドデセン(mtd)/5-トリエトキシシリコーン-2-ノルボルネン(SiNB)コポリマーの製造」に補正する。

(17) 明細書第48頁、12行「加えたと中」とあるを「加えたトルエン中の」に補正する。

(18) 明細書第48頁、下から6行目「刃」とあるを「は」に補正する。

(19) 明細書第48頁、最終行「塗られる海綿」とあるを「得られる界面」に補正する。

(20) 明細書第49頁、4行目「海綿」とあるを「界面」に補正する。